

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-226558

(P2001-226558A)

(43) 公開日 平成13年8月21日 (2001.8.21)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード(参考)
C 08 L 59/00		C 08 L 59/00	3 J 030
C 08 K 5/19		C 08 K 5/19	4 J 002
C 08 L 21/00		C 08 L 21/00	
53/02		53/02	
F 16 H 55/06		F 16 H 55/06	

審査請求 未請求 請求項の数12 OL (全 9 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2000-34868 (P2000-34868)

(22) 出願日 平成12年2月14日 (2000.2.14)

(71) 出願人 000000033

旭化成株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

(72) 発明者 中村 秀樹

岡山県倉敷市潮通3丁目13番1 旭化成工業株式会社内

(72) 発明者 土岐 眞

岡山県倉敷市潮通3丁目13番1 旭化成工業株式会社内

(74) 代理人 100108693

弁理士 鳴井 義夫 (外3名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 制振性に優れたポリオキシメチレン樹脂組成物とその成形体

## (57) 【要約】

【課題】 良好な摩擦磨耗特性と高度な制振性能を同時に満足するポリオキシメチレン樹脂組成物およびその成形体を提供する。

【解決手段】 (A) ポリオキシメチレン樹脂100重量部に、(B) -30℃～+50℃に粘弾性測定により得られる  $\tan \delta$  の主分散ピークの温度を有する、数平均分子量10000～500000である熱可塑性エラストマー1～100重量部と、(C) 潤滑剤を0～10重量部を配合してなることを特徴とするポリオキシメチレン樹脂組成物とその成形体。

BEST AVAILABLE COPY

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) ポリオキシメチレン樹脂100重量部に対し、(B)  $-30^{\circ}\text{C}\sim+50^{\circ}\text{C}$  に粘弾性測定により得られる  $\tan\delta$  の主分散ピークの温度を有する、数平均分子量10000～500000である熱可塑性エラストマー1～100重量部、(C) 潤滑剤を0～10重量部添加してなることを特徴とするポリオキシメチレン樹脂組成物。

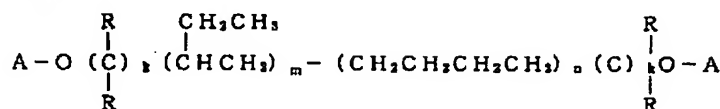
【請求項2】 請求項1記載の(B)の熱可塑性エラストマーが、 $23^{\circ}\text{C}$ での粘弾性測定により得られる  $\tan\delta$  の数値が0.2以上であることを特徴とする請求項1記載のポリオキシメチレン樹脂組成物。

【請求項3】 請求項1記載の(A)のポリオキシメチレン樹脂が、オキシメチレン基を主たる繰返し単位とし、炭素数2以上のオキシアルキレン基をオキシメチレンユニットに対して、0.1～5モル%を含有するポリオキシメチレン共重合体であることを特徴とする請求項1又は請求項2記載のポリオキシメチレン樹脂組成物。

【請求項4】 請求項1記載の(B)の熱可塑性エラストマーが、スチレン系エラストマーであることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載のポリオキシメチレン樹脂組成物。

【請求項5】 請求項4記載のスチレン系エラストマー

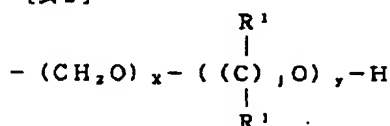
【式1】



(式中、A以外(以下Bブロックという)は、 $m=2\sim 98$ モル%、 $n=2\sim 98$ モル%、 $m+n=100$ モル%であり、 $m$ は $n$ に対してランダムあるいはブロックで存在し、数平均分子量500～10,000である両末端をヒドロキシアルキル化された水素添加液状ポリブタジエン残基。但し、Bブロックはヨウ素価20g-I<sub>2</sub>/100g以下の不飽和結合をもつものであってもよい。 $k=2\sim 6$ から選ばれる整数であり、2つの $k$ は各々同一であっても異なってもよい。Rは水素、アルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基より選ばれる各々同一であっても異なってもよい。Aは、以下の【式2】で表されるポリオキシメチレン共重合体残基。

【化2】

【式2】



(R<sup>1</sup> は水素、アルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基より選ばれる各々同一であっても異なってもよい。 $j$ は2～6から選ばれる整数である。

が、数平均分子量2500以上のビニル芳香族モノマーから成るブロック(a)と、イソブレンもしくはイソブレン-ブタジエンからなり、3, 4結合及び1, 2結合含有量が20%以上であるブロック(b)より構成されることを特徴とする請求項4記載のポリオキシメチレン樹脂組成物。

【請求項6】 請求項5記載のスチレン系エラストマーが、2つ以上のブロック(a)成分より構成されることを特徴とする請求項5記載のポリオキシメチレン樹脂組成物。

【請求項7】 請求項1記載の(A)のポリオキシメチレン樹脂が、少なくとも1個以上のヒドロキシル基、カルボキシル基、アミノ基、エステル基、アルコキシ基のいずれかを有する、数平均分子量400以上の重合体を連鎖移動させて得られたポリオキシメチレンブロック共重合体であることを特徴とする請求項1～6のいずれかに記載のポリオキシメチレン樹脂組成物。

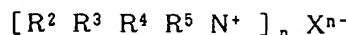
【請求項8】 請求項7記載のポリオキシメチレンブロック共重合体が、下記【式1】で表される数平均分子量10000～500000のポリオキシメチレンブロック共重合体であることを特徴とする請求項7記載のポリオキシメチレン樹脂組成物。

【化1】

$x=95\sim 99.9$ モル%、 $y=5\sim 0.1$ モル%、 $x+y=100$ モル%、 $y$ は $x$ に対してランダムに存在する。)【式1】中、2つのAブロックの平均の数平均分子量5,000～250,000である。)

【請求項9】 請求項1記載の(A)ポリオキシメチレン樹脂が、下記【式3】で表される少なくとも一種の第4級アンモニウム化合物を用いて、熱的に不安定な末端を処理して安定化させたものであることを特徴とする請求項1～8のいずれかに記載のポリオキシメチレン樹脂組成物。

【式3】



(式中、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>は、各々独立して、炭素数1～30の非置換アルキル基または置換アルキル基；炭素数6～20のアリール基；炭素数1～30の非置換アルキル基または置換アルキル基が少なくとも1個の炭素数6～20のアリール基で置換されたアラルキル基；又は炭素数6～20のアリール基が少なくとも1個の炭素数1～30の非置換アルキル基または置換アルキル基で置換されたアルキルアリール基を表し、非置換アルキル基または置換アルキル基は直鎖状、分岐状、または環状である。上記非置換アルキル基、アリール基、ア

ラルキル基、アルキルアリール基は水素原子がハロゲンで置換されてもよい。nは1～3の整数を表す。Xは水酸基、又は炭素数1～20のカルボン酸、水素酸、オキソ酸無機チオ酸もしくは炭素数1～20の有機チオ酸の酸残基を表す。)

【請求項10】 請求項1～9のいずれかに記載の樹脂組成物を射出成形または押出成形を行い、必要に応じて切削加工して得た部品。

【請求項11】 請求項10記載の部品が機構部品、アウトサート成形の樹脂部品、シャーシ、トレイ及び側板等からなる群から選ばれた少なくとも1種である請求項10記載のポリオキシメチレン樹脂組成物の部品。

【請求項12】 請求項11記載の機構部品が、ギヤ、カム、スライダー、レバー、アーム、クラッチ、関節、軸、軸受け、キーステム、キートップ、シャッター、リール等からなる群から選ばれた少なくとも1種である請求項11記載のポリオキシメチレン樹脂組成物の部品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ポリオキシメチレン樹脂に、優れた摩擦磨耗特性と極めて高度な制振性能を同時に付与した樹脂組成物を提供するものである。該樹脂組成物材料は、精密機器、OA機器、自動車分野における防振性摺動部品材料などの用途に好適に使用される。尚、ここで言う制振性とは、例えば、厚さ3.0mm×幅13mm×長さ175mmのダンベル成形品を用い、片方の端部を固定し、その固定端の根元をインパルスハンマーで打撃した際の放射音を測定したものであり、ハンマーの加振力信号とマイクロホンの音圧信号との周波数応答関数を求めたものである。共振ピークと反共振ピークとの音圧レベルの差が小さいものほど制振特性に優れると言える。この成形品形状については特に限定されるものではなく、実質的に制振性能を有するものは本発明にいう成形品に含まれる。また、本明細書中、制振性とは、上記の如き評価方法における音圧ピーク差と定義する。

【0002】

【従来の技術】従来、ポリオキシメチレン樹脂は、機械的特性および耐熱特性に優れたエンジニアリング樹脂として各種の機構部品をはじめ、OA機器などに広く用いられている。特に、優れた摩擦磨耗特性をもつことからプリンターなどの歯車の素材として好適に使用されてきた。しかし、近年の機器の高精度化、高機能化に伴い、機器の発生する振動・騒音の低減が重要な課題となり、素材樹脂としてもより高度な制振性能が要求されるようになってきた。一般に、制振材としては、ゴム系または熱可塑性エラストマー系のもの、或いは、金属板と金属板との間に樹脂系またはゴム系材料を挟んだものなどが用いられてきた。だが、前者では、発熱による部品の高温条件下に対する耐熱性、或いは、対金属、対樹脂との

摩擦磨耗特性、また或いは、インク等の薬物との接触に対する耐薬品性等に問題があり、また後者においては成形加工上問題がある。

【0003】また、特開平8-165405号公報には、ホルムアルデヒドを、ある特定のビニル芳香族化合物のブロック共重合体の存在下で重合した重合体組成物が、特開平10-60224号公報には、ポリオキシメチレン樹脂と官能基を有するスチレン系樹脂との混合物が開示されているが、いずれの従来技術も耐衝撃性の改良を目的としたものであり、本発明を示唆するものではない。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記の従来技術の実情に鑑みてなされたものであり、ポリオキシメチレン樹脂の優れた摩擦磨耗特性を損なうことなく、非常に高度な制振性能が付与されたポリオキシメチレン樹脂組成物、およびその組成物を成形してなるポリオキシメチレン樹脂成形部品、特にギヤ、カム、スライダー、レバー、アーム、クラッチ、関節、軸、軸受け、キーステム、キートップ、シャッター、リール等の機構部品を提供するものである。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、ポリオキシメチレン樹脂本来の特性を可能な限り犠牲にすることなく、上記の問題が解決され、制振性能を満足しうるポリオキシメチレン樹脂組成物を提供すべく、鋭意検討を重ねた結果、ポリオキシメチレン樹脂に、ある特定の熱可塑性エラストマー、必要に応じて潤滑剤とを併用添加した組成物が、良好な摩擦磨耗特性と高度な制振性能を有することを見出し、本発明を完成するに至った。

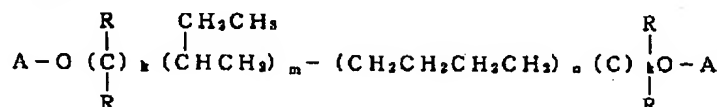
【0006】即ち、本発明は、(A)ポリオキシメチレン樹脂100重量部に対し、(B)-30℃～+50℃に粘弾性測定により得られるtanδの主分散ピークの温度を有する、数平均分子量10000～50000である熱可塑性エラストマー1～100重量部、(C)潤滑剤を0～10重量部添加してなることを特徴とするポリオキシメチレン樹脂組成物、および該樹脂組成物を成形してなる高度な制振性能を有する成形品、特にギヤ、カム、スライダー、レバー、アーム、クラッチ、関節、軸、軸受け、キーステム、キートップ、シャッター、リール等の機構部品に関するものである。

【0007】

【本発明の実施の形態】以下に詳細に説明してゆく。本発明において(A)成分として用いられるポリオキシメチレン樹脂は、ホルムアルデヒド、その3量体であるトリオキサンまたは4量体テトラオキサンなどの環状オリゴマーを重合し、オキシメチレン単位を100～80モル%含有するものであり、その他0～20モル%の成分として、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、1,3-ジオキソラン、グリコールのホルマール、ジグ

リコールのホルマールなどの環状エーテル、及び／又はヒドロキシル基、カルボキシル基、アミノ基、エステル基、アルコキシ基を有する重合体であり、それらを共重合及び／又はブロック共重合させて得られたポリオキシメチレン共重合体である。上記ポリオキシメチレン共重合体の分子量を調節するには、種々の方法があるが、例えば水、アルコール（例えばメタノール）、酸（例えば蟻酸）等を連鎖移動させてもよいし、ヒドロキシル基、カルボキシル基、アミノ基、エステル基、アルコキシ基をふくむ重合体を連鎖移動させてもよい。また、必要に応じてメチラルールといったホルマールを同時に添加してもよい。

【式1】

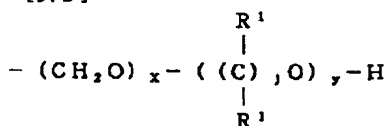


（式中、A以外（以下Bブロックという）は、 $m=2\sim 98$ モル％、 $n=2\sim 98$ モル％、 $m+n=100$ モル％であり、 $m$ は $n$ に対してランダムあるいはブロックで存在し、数平均分子量 $500\sim 10,000$ である両末端をヒドロキシルアルキル化された水素添加液状ポリブタジエン残基。但し、Bブロックはヨウ素価 $20\text{g-I}_2/100\text{g}$ 以下の不飽和結合をもつものであってもよい。 $k=2\sim 6$ から選ばれる整数であり、2つの $k$ は各々同一であっても異なってもよい。Rは水素、アルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基より選られ各々同一であっても異なってもよい。Aは、以下の【式2】で表されるポリオキシメチレン共重合体残基。

【0010】

【化4】

【式2】



（ $\text{R}^1$ は水素、アルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基より選られ各々同一であっても異なってもよい。 $j$ は $2\sim 6$ から選ばれる整数である。 $x=95\sim 99$ 、 $9$ モル％、 $y=5\sim 0$ 、 $1$ モル％、 $x+y=100$ モル％、 $y$ は $x$ に対してランダムに存在する。）【式1】中、2つのAブロックの平均の数平均分子量 $5,000\sim 250,000$ である。）

【0011】重合触媒としては、ルイス酸、プロトン酸及びそのエステル又は無水物等のカチオン活性触媒が好ましい。ルイス酸としては、例えば、ホウ酸、スズ、チタン、リン、ヒ素及びアンチモンのハロゲン化合物が挙げられ、具体的には三フッ化ホウ素、四塩化スズ、四塩化チタン、五フッ化リン、五塩化リン、五フッ化アンチモ

【0008】好ましいポリオキシメチレン樹脂としては、オキシメチレン基を主たる繰り返し単位とし、炭素数2以上のオキシアルキレン基をオキシメチレンユニットに対して、 $0.1\sim 5$ モル％、より好ましくは $0.2\sim 3$ モル％を含有するポリオキシメチレン共重合体である。中でも特に好ましいポリオキシメチレン樹脂としては、下記【式1】で表される数平均分子量 $10,000\sim 500,000$ であるポリオキシメチレンブロック共重合体である。

【0009】

【化3】

ン及びその錯化合物又は塩が挙げられる。また、プロトン酸、そのエステルまたは無水物の具体例としては、パークロル酸、トリフルオロメタンスルホン酸、パークロル酸-3級ブチルエステル、アセチルパークロラート、トリメチルオキシニウムヘキサフルオロホスフェート等が挙げられる。中でも、三フッ化ホウ素；三フッ化ホウ素水和物；及び酸素原子又は硫黄原子を含む有機化合物と三フッ化ホウ素との配位錯化合物が好ましく、具体的には、三フッ化ホウ素ジエチルエーテル、三フッ化ホウ素ジ-n-ブチルエーテルを好適例として挙げる事ができる、これら重合触媒の使用量はトリオキサランと環状エーテル及び／又は環状ホルマールの合計量1モルに対し $1\times 10^{-6}$ モル～ $1\times 10^{-3}$ モルが好ましく、 $5\times 10^{-6}$ モル～ $1\times 10^{-4}$ モルが更に好ましい。

【0012】重合方法としては、特に制限はないが、例えば、塊状重合を挙げることができ、この塊状重合はバッチ式、連続式いずれであってもよい。この塊状重合は、溶融状態にあるモノマーを用い、重合の進行とともに固体塊状のポリマーを得ることが一般的である。

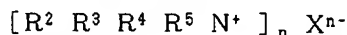
【0013】重合されたポリオキシメチレン共重合体中の重合触媒の失活は、前記の重合反応によって得られたポリオキシメチレン共重合体を、アンモニア、トリエチルアミン、トリー-n-ブチルアミン等のアミン類、又はアルカリ金属もしくはアルカリ土類金属の水酸化物、無機酸塩、有機酸塩等の触媒中和失活剤の少なくとも一種を含む水溶液又は有機溶剤溶液中に投入し、スラリー状態で一般的には数分～数時間攪拌することにより行われる。触媒中和失活後のスラリーはろ過、洗浄により、未反応モノマーや触媒中和失活剤、触媒中和失活塩が除去された後、乾燥される。

【0014】また、アンモニア、トリエチルアミン等の蒸気とポリオキシメチレン共重合体とを接触させて重合触媒を失活させる方法や、ヒンダードアミン類、トリフ

エニルホスフィン及び水酸化カルシウム等のうちの少なくとも一種とポリオキシメチレン共重合体とを混合機で接触させて触媒を失活させる方法も用いることができる。

【0015】次に、重合触媒失活後のポリオキシメチレン共重合体の末端安定化処理について述べる。不安定末端部の分解除去方法としては、例えば、ベント付き単軸スクリー式押出機やベント付き2軸スクリー式押出機等を用いて、アンモニウムや、トリエチルアミン、トリブチルアミン等の脂肪族アミン、水酸化カルシウムに代表されるアルカリ金属またはアルカリ土類金属の水酸化物・無機弱酸塩・有機弱酸塩等の不安定末端部を分解することのできる塩基性物質の存在下に、ポリオキシメチレン共重合体を溶解し、不安定末端部を分解除去することができる。中でも特に好ましいものは、下記【式3】で表される少なくとも一種の第4級アンモニウム化合物を用いて、熱的に不安定な末端部を処理する方法であり、上記方法で安定化させたポリオキシメチレン共重合体中には、殆ど不安定な末端部が残っていない。

【0016】【式3】



(式中、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ は、各々独立して、炭素数1~30の非置換アルキル基または置換アルキル基；炭素数6~20のアリール基；炭素数1~30の非置換アルキル基または置換アルキル基が少なくとも1個の炭素数6~20のアリール基で置換されたアラキル基；又は炭素数6~20のアリール基が少なくとも1個の炭素数1~30の非置換アルキル基または置換アルキル基で置換されたアルキルアリール基を表し、非置換アルキル基または置換アルキル基は直鎖状、分岐状、または環状である。上記非置換アルキル基、アリール基、アラキル基、アルキルアリール基は水素原子がハロゲンで置換されてもよい。 $n$ は1~3の整数を表す。 $X$ は水酸基、又は炭素数1~20のカルボン酸、水素酸、オキソ酸無機チオ酸もしくは炭素数1~20の有機チオ酸の酸残基を表す。)

【0017】上記第4級アンモニウム塩の化合物については、具体的には、テトラメチルアンモニウム、テトラエチルアンモニウム、テトラプロピルアンモニウム、テトラ $n$ -ブチルアンモニウム、セチルトリメチルアンモニウム、テトラデシルトリメチルアンモニウム、1,6-ヘキサメチレンビス(トリメチルアンモニウム)、デカメチレンビス(トリメチルアンモニウム)、トリメチル-3-クロロ-2-ヒドロキシアプロピルアンモニウム、トリメチル(2-ヒドロキシアエチル)アンモニウム、トリエチル(2-ヒドロキシアエチル)アンモニウム、トリプロピル(2-ヒドロキシアエチル)アンモニウム、トリ $n$ -ブチル(2-ヒドロキシアエチル)アンモニウム、トリメチルベンジルアンモニウム、トリエチルベンジルアンモニウム、トリプロピルベンジルアンモニウム、トリ $n$ -ブチルベンジルアンモニウム、トリメチルフェニルアンモニウム、トリエチルフェニルアンモニウム、トリメチル-2-オキシエチルアンモニウム、モノメチルトリヒドロキシアエチルアンモニウム、モノエチルトリヒドロキシアエチルアンモニウム、オクタデシルトリ(2-ヒドロキシアエチル)アンモニウム、テトラキス(ヒドロキシアエチル)アンモニウム等の、水酸化物；アジ化水素などのハロゲン化以外の水素酸塩；硫酸、硝酸、燐酸、炭酸、ホウ酸、塩素酸、よう素酸、珪酸、過塩素酸、亜塩素酸、次亜塩素酸、クロロ硫酸、アミド硫酸、二硫酸、トリポリ燐酸などのオキソ酸塩；チオ硫酸などのチオ酸塩；蟻酸、酢酸、プロピオン酸、ブタン酸、イソ酪酸、ペンタン酸、カプロン酸、カプリル酸、カプリン酸、安息香酸、シュウ酸などのカルボン酸塩等が挙げられる。中でも、水酸化物( $OH^-$ )、硫酸( $HSO_4^-$ 、 $SO_4^{2-}$ )、炭酸( $HCO_3^-$ 、 $CO_3^{2-}$ )、ホウ酸( $B(OH)_4^-$ )、カルボン酸の塩が好ましい。カルボン酸の内、蟻酸、酢酸、プロピオン酸が特に好ましい。これら第4級アンモニウム化合物は、単独で用いてもよいし、また2種以上を組み合わせ

て用いてもよい。第4級アンモニウム化合物の添加量は、ポリオキシメチレン共重合体に対して、下記式(4)で表わされる第4級アンモニウム化合物由来の窒素の量に換算して、0.05~50重量ppmである。

【0018】 $P \times 14 / Q$  (4)

(式中、 $P$ は第4級アンモニウム化合物のポリオキシメチレン共重合体に対する濃度(重量ppm)を表わし、14は窒素の原子量であり、 $Q$ は第4級アンモニウム化合物の分子量を表わす。)

次に、(B)成分である熱可塑性エラストマーについて説明する。本発明でいう熱可塑性エラストマーとは、ポリオレフィン系エラストマー、スチレン系エラストマー、ポリエステル系エラストマー、ポリアミド系エラストマー、及びポリウレタン系エラストマーより選ばれた1種以上であり、ランダム、ブロック、グラフトなどの共重合の形態、側鎖や分岐の有無とその程度、共重合組成の割合、水素添加の有無など特に制限はないが、粘弾性測定により得られる $\tan \delta$ の主分散ピークの温度が $-30^\circ\text{C} \sim +50^\circ\text{C}$ 、より好ましくは $-20 \sim +40^\circ\text{C}$ 以下であることが必要である。 $\tan \delta$ の主分散ピークの温度が $-30^\circ\text{C}$ 未満であつても、 $+50^\circ\text{C}$ を超えても充分な制振性能は得られない。更に熱可塑性エラストマーの分子量についても、10000~500000の数平均分子量が必要であり、上記範囲外では、高度な制振性能を得ることはできない。特に好ましいのは、室温である $23^\circ\text{C}$ で、 $\tan \delta$ の数値が0.2以上であることを同時に満足するものである。さらに好ましくは、窒素気流中、 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ の昇温速度で、熱天秤を用いた熱分解による重量減少を測定した時、 $350^\circ\text{C}$ で75%以上の重量保持率を持つものである。また、熱可塑性エ

ラストマーの中でも好ましいものは、下記で示されるスチレン系単量体と、スチレン系単量体と共重合しうる単量体との共重合体である。スチレン系単量体とは、例えば、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、2, 4-ジメチルスチレン、p-メチルスチレン、m-メチルスチレン、クロロメチルスチレン、エチルスチレンなどの芳香族ビニル単量体を含むものであり、中でもスチレンが好ましい。また、スチレン系単量体と共重合しうる単量体とは、共重合性不飽和単量体の他、エラストマーなども含まれ、共重合体性単量体としては、例えば(メタ)アクリロニトリル、(メタ)アクリル酸エステル、マレイミド系単量体、ジエンモノマー(例えば、ブタジエン、イソプレンなど)、オレフィン(例えば、エチレン、プロピレン、ブテンなど)などが例示できる。エラストマーには、例えば、ポリブタジエン、ポリイソプレン、エチレン-プロピレンゴム、アクリルゴム、塩素化ポリエチレンなどのハロゲン化ポリオレフィンなどが例示でき、水素添加物であっても良い。

【0019】熱可塑性エラストマーとして特に好ましいものとしては、数平均分子量2500以上のビニル芳香族モノマーから成るブロック(a)と、イソプレンもしくはイソプレン-ブタジエンからなり、3, 4結合及び1, 2結合のビニル結合含有量が20%以上、好ましくは40%以上であるブロック(b)より構成されるスチレン系エラストマーであり、更に、2つ以上の(a)成分から構成されるスチレン系エラストマーが好ましい。上記熱可塑性エラストマーを、(A)成分であるポリオキシメチレン樹脂100重量部に対し、1~100重量部、好ましくは5~80重量部、より好ましくは10~60重量部添加すると目的の性能を発揮できる。1重量部未満であっても、100重量部を超えても良好な摩擦磨耗特性と制振性能の両方を同時に満足することはできない。

【0020】(A)、(B)以外の成分として、ポリオレフィン系樹脂を同時に、(A)及び(B)成分のトータル100重量部に対して、0.1~100重量部、好ましくは1~60重量部、より好ましくは5~50重量部併用しても構わない。ポリオレフィン系樹脂としては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブチレン、ポリイソブチレン等のオレフィン系モノマーの単独重合体や、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-ブテン共重合体、エチレン-オクテン共重合体等の $\alpha$ -オレフィン系重合体が挙げられ、マレイン酸、ナジツク酸などの不飽和カルボン酸またはその酸無水物で変性されていても良い。

【0021】次に、本発明のポリオキシメチレン樹脂組成物に、更に添加することのできる添加剤について述べる。前記(A)及び(B)成分のトータル100重量部に対して、更に炭素数12~22のジ脂肪酸カルシウムの中から選ばれる2種以上を0.01~0.2重量部の

範囲で配合すると本願における要求事項に更に適する組成物が得られる。前記以外の添加剤も所望に応じて添加することができる。例えば、酸化防止剤、ヒンダードアミン、ポリアミド、メラミン、メラミン誘導体、ポリ $\beta$ -アラニン共重合体、紫外線吸収剤、ガラスファイバー、タルク、ウオラストナイト、ハイドロタルサイトなどの無機フィラー、導電性カーボンブラック、顔料、結晶核剤、潤滑剤、離型剤、帯電防止剤などである。特に酸化防止剤については、トリエチレングリコールビス[3-(3- $\alpha$ -ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]を0.1~1.0重量部の範囲内で添加するのが好ましい。

【0022】(C)成分である潤滑剤については、シリコン化合物、及び/又は数平均分子量が100~5000のアルキレングリコール系共重合体、及び液状エチレン- $\alpha$ -オレフィンランダム共重合体の中から選ばれる1種以上であり、その添加量は、0~10重量部であり、好ましくは0.1~10重量部であり、より好ましくは1~5重量部である。

【0023】

【実施例】以下、実施例を用いて、詳細に本発明を説明する。なお、実施例中の各測定値は以下の方法により求めた。粘弾性測定により得られる $\tan \delta$ の主分散ピークの温度及び数値は、レオバイロン(オリエンテック社製)により粘弾性スペクトルを測定することにより求めた。マイクロ構造は、NMRスペクトルを測定し、4.8 ppm, 5.8 ppmの3, 4結合、1, 2結合のピークと、5.3 ppmの1, 4結合のピークの比から、3, 4結合、1, 2結合の含有量を算出した。

【0024】制振性については、無響音室にて、厚さ3.0 mm×幅13 mm×長さ175 mmのダンベル射出成形品を用い、片方の端部を固定し、その固定端の根元をインパルスハンマーで打撃した際の放射音を測定したものであり、小野測器社製の音響解析システムにより、ハンマーの加振力信号とマイクロホンの音圧信号との周波数応答関数を求めたものである。第2共振ピークと第2反共振ピークとの音圧レベルの差を計測し、その数値が小さいものほど制振特性に優れると言える。

【0025】摩擦磨耗特性については、ピッチ円直径60 mmのギヤを成形し、23℃、50%RHで24時間放置した後、東芝製歯車耐久試験測定器を用い、駆動側に市販の一般ポリアセタール樹脂コポリマーであるテナック-C4520製のギヤをセットし、従動側に評価サンプルをセットし、ピッチ円上の回転速度を0.5 m/s、トルクを4.5 kgf-cmに設定し、96時間、23℃、50%RH雰囲気下で連続運転を行った。このときの駆動側と従動側ギヤ両方の重量減(mg)を磨耗量とし、摩擦磨耗特性とした。この値が低いほど摩擦磨耗特性は優れる。また、ギヤの形状については、ピッチ円直径60 mm、モジュール1、歯数60、圧力角2



0度、歯巾5mm、ウェーブ肉厚2mm、ねじれ角0度、重量約10gの平歯車。

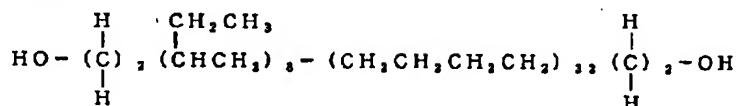
【0026】〔使用成分の内容〕

A. ポリオキシメチレン樹脂

A-1：攪拌翼つき5リッタージャケット式重合槽を60℃に調整し、重合触媒に $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ のテトラブチルアンモニウムアセートを、連鎖移動剤として $5.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ の $\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{40}\text{H}$ （ステアリルアルコールへのエチレンオキシド付加物）を含有するトルエンを5L/hrで供給し、事実上無水であるホルムアルデヒドを35mol/hrで連続供給し重合を行う。得られた重合体を濾過した後、25wt%のスラリー濃度になるように無水酢酸を供給し、145℃で2時間エステル化を行う。これを濾過、アセトンで洗浄した後、120℃で乾燥し、ポリオキシメチレンブロックポリマーを得た。このブロックポリマー100重量部に対し、2,2'-メチレンビス（4-メチル-6-tert-ブチルフェノール）を0.25重量部添加した後、ベント付き2軸スクリー式押出機に供給した。押出機にて熔融混練した後、押出機ダイス部よりストランドとして押し出されペレタイズされた。

【0027】A-2：熱媒を通すことのできるジャケット付き2軸のパドル型連続重合機を80℃に調整し、水+蟻酸=4ppmであるトリオキサンを40mol/hrで、同時に環状ホルマールとして1,3-ジオキソランを0.7mol/hrで重合機に供給し、重合触媒としてシクロヘキサンに溶解させた三フッ化ホウ素ジ-n-ブチルエーテラートをトリオキサン1molに対し $5 \times 10^{-5}$ molになるように、また連鎖移動剤としてメチラール $[(\text{CH}_3\text{O})_2\text{CH}_2]$ をトリオキサン1molに対し $2 \times 10^{-3}$ molになるように連続的にフィードし重合を行った。重合機から排出されたポリマーをトリエチルアミン1%水溶液中に投入し重合触媒の失活を完全に行った後、そのポリマーを濾過、洗浄し、濾過洗浄後の粗ポ

〔式5〕



B. 熱可塑性エラストマー

B-1：スチレン-ビニルポリイソプレン-スチレン共重合体（商品名「ハイブラーVS-1」、クラレ（株）社製。tanδピーク温度=20℃）

B-2：スチレン-水素添加ビニルポリイソプレン-スチレン共重合体（商品名「ハイブラーHVS-3」、クラレ（株）社製。tanδピーク温度=-5℃）

B-3：スチレン-ポリエチレン-ブチレン-スチレン共重合体（商品名「タフテックH1041」、旭化成工業（株）社製。tanδピーク温度=-50℃）

リオキシメチレン共重合体1重量部に対し、第4級アンモニウム化合物として、トリエチル（2-ヒドロキシエチル）アンモニウム蟻酸塩を前記式（4）を用いて、窒素の量に換算して20重量ppmになるよう添加し、均一に混合した後120℃で乾燥した。

【0028】次に、上記乾燥粗ポリオキシメチレン共重合体100重量部に対し、酸化防止剤としてトリエチレングリコールビス〔3-（3-tert-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート〕を0.3重量部、ステアリン酸カルシウム0.02重量部とベン酸カルシウム0.02重量部を添加し、ベント付き2軸スクリー式押出機に供給した。押出機中の熔融しているポリオキシメチレン共重合体に必要に応じて水及び/又はトリエチルアミンを添加し、押出機の設定温度200℃、押出機における滞留時間5分で不安定末端部の分解を行った。不安定末端部の分解されたポリオキシメチレン共重合体はベント真空度20Torrの条件下に脱揮され、押出機ダイス部よりストランドとして押し出されペレタイズされた。

【0029】A-3：熱媒を通すことのできるジャケット付き2軸のパドル型連続重合機を80℃に調整し、水+蟻酸=4ppmであるトリオキサンを40mol/hrで、同時に環状ホルマールとして1,3-ジオキソランを2mol/hrで重合機に供給し、重合触媒としてシクロヘキサンに溶解させた三フッ化ホウ素ジ-n-ブチルエーテラートをトリオキサン1molに対し $5 \times 10^{-5}$ molになるように、また連鎖移動剤として、下記式（5）の両末端ヒドロキシル基水素添加ポリブタジエン（Mn=2330）をトリオキサン1molに対し $1 \times 10^{-3}$ molになるように連続的にフィードし重合を行った。上記以外は実施例1と同様な操作を行い、ポリオキシメチレン共重合体を得た。

【0030】

〔化5〕

B-4：ポリスチレン（商品名「G8702」、旭化成工業（株）社製。tanδピーク温度=100℃）

【0031】

〔実施例1〕ポリオキシメチレン樹脂としてA-1を100重量部、熱可塑性エラストマーとしてB-1を20重量部をヘンシェルミキサーでブレンドし、ベント付き2軸スクリー式押出機にて押し出混練を行った。押し出された樹脂はストランドカッターでペレットとした。上記ペレットは80℃で3時間乾燥した後、射出成形機を用い、目的の形状に成形し、制振性と摩擦磨耗特性を

測定した。その結果を表1に示す。

【0032】

【実施例2～8】表1に示す条件で、ポリオキシメチレン樹脂と熱可塑性エラストマーを配合、ヘンシェルミキサーでブレンドした後、実施例と同様な操作を行い、制振性と摩擦磨耗特性を測定した。その結果を表1に示す。

【比較例1～3】表2に示す条件で、ポリオキシメチレン樹脂と熱可塑性エラストマーを配合、ヘンシェルミキサーでブレンドした後、実施例と同様な操作を行い、制振性と摩擦磨耗特性を測定した。その結果を表2に示す。

【0033】

【表1】

表1

			実施例1	実施例2	実施例3	実施例4
ポリオキシメチレン樹脂	A-1	重量部	100	100	100	100
	A-2					
	A-3					
スチレン系エラストマー	B-1	重量部	20	20	20	40
	B-2					
	B-3					
	B-4					
潤滑剤	C-1	重量部	0	0	0	0
摩擦磨耗特性		mg	88	67	44	46
制振性		dB	61	40	27	22

			実施例5	実施例6	実施例7	実施例8
ポリオキシメチレン樹脂	A-1	重量部	100	50	50	50
	A-2					
	A-3					
スチレン系エラストマー	B-1	重量部	60	20	20	20
	B-2					
	B-3					
	B-4					
潤滑剤	C-1	重量部	0	0	0	3
摩擦磨耗特性		mg	49	40	43	32
制振性		dB	15	27	35	29

C-1：液状エチレン-プロピレン共重合体 (Mn=3000)

【0034】

【表2】

表2

			比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
ポリオキシメチレン樹脂	A-1	重量部	100	100	100	100
	A-2					
	A-3					
スチレン系エラストマー	B-1	重量部			20	20
	B-2					
	B-3					
	B-4					
潤滑剤	C-1	重量部	0	0	0	0
摩擦磨耗特性		mg	105	101	128	126
制振性		dB	91	88	85	90

【0035】

【発明の効果】ポリオキシメチレン共重合体にある特定の熱可塑性エラストマー、必要に応じて潤滑剤とを併用添加することを特徴とする本発明の組成物は、良好な摩

擦磨耗特性と高度な制振性能を同時に満足し、特に防振性摺動部材料として使用でき、特に歯車の材料として精密機器、OA機器、自動車分野などに有効である。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

FI

テマード(参考)

//(C08L 59/00

(C08L 59/00

21:00

21:00

83:04

83:04

71:02

71:02



23:08)

23:08)

Fターム(参考) 3J030 AC10 BC01

4J002 BB053 BB15X BC02X BC05X

BC06X BP01X BP03W CB00W

CF03X CH023 CK02X CL00X

CP033 GM00 GM02

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

rescanning these documents will not correct the image  
ms checked, please do not report these problems to  
Image Problem Mailbox.